

10/526205

PCT/JP 2004/006099

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月16日  
Date of Application:

REC'D 01 JUL 2004

出願番号 特願2003-138234  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-138234]

WIPO

PCT

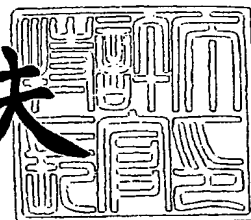
出願人 吉田 英夫  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3047738

【書類名】 特許願

【整理番号】 P030516A

【提出日】 平成15年 5月16日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B22F 3/24  
C25D 11/22

【発明の名称】 陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都東村山市久米川町 5-33-4

    【氏名】 吉田 英夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都東村山市久米川町 5-33-4  
                        株式会社 ワイピースシステム 内

    【氏名】 阿部 健太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都東村山市久米川町 5-33-4  
                        株式会社 ワイピースシステム 内

    【氏名】 左近 清人

【特許出願人】

    【識別番号】 500398289

    【氏名又は名称】 吉田 英夫

【代理人】

    【識別番号】 100085110

    【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋 1丁目 48番 10号  
                                25山京ビル 316号

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 千 明 武

    【電話番号】 03-3980-1636

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004743

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 処理槽に収容した電解液中で被処理部材を陽極として電解し、前記被処理部材の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させることを特徴とする陽極酸化法。

【請求項 2】 前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させる請求項 1 記載の陽極酸化法。

【請求項 3】 前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にする請求項 1 記載の陽極酸化法。

【請求項 4】 前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中に所定時間浸漬し、酸化皮膜の細孔を拡張調製可能にする請求項 1 記載の陽極酸化法。

【請求項 5】 前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させる請求項 1 記載の陽極酸化法。

【請求項 6】 前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金である請求項 5 記載の陽極酸化法。

【請求項 7】 超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用する請求項 1 載の陽極酸化法。

【請求項 8】 処理槽に収容した電解液中でチタンまたはチタン合金を陽極として電解し、前記チタンまたはチタン合金の表面に酸化チタン皮膜を形成する酸化チタン皮膜の製造方法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用することを特徴とする酸化チタン皮膜の製造方法。

【請求項 9】 超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用する請求項 8 載の酸化チタン皮膜の製造方

法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化に好適で、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、その生成作業の改善と排水処理の合理化を図れるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえ、酸化皮膜の染色方法や触媒体の製造方法に応用できる、陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

例えば、アルミニウムの素地表面に所定厚の酸化皮膜を人工的に生成する陽極酸化法は、処理槽内に硫酸やリン酸等の強酸性の電解液を収容し、該電解液にアルミニウム製の被処理物を収容し、該被処理物を陽極とし、前記電解液との酸化反応によって、アルミニウムの素地表面に酸化皮膜を生成していた（例えば、特許文献1参照）。

##### 【0003】

しかし、この従来の酸化皮膜生成法は、硫酸やリン酸等の強酸性の電解液を要し、また電解液の排水に特別な排水設備を要して、生成コストが増大し設備費が高むとともに、有害なガス発生下の作業を強いられるという問題があった。

しかも、高硬度の酸化皮膜を生成する場合は、処理槽の浴温を低温に設定しなければならず、また酸化皮膜成長時の放熱による浴温上昇を防止するため、冷却設備とその冷却運転を要する等して、生成コストや設備費が更に増大し生産性が悪かった。

##### 【0004】

ところで、前記酸化皮膜は、多孔質のバルク層と、不定形アルミナ（ $Al_2O_3$ ）からなるバリヤ層からなり、表面側のバルク層に微細な孔が多数形成されるが、酸化皮膜はそれ自体耐食性が悪く、また白色ないし無色透明であるため、実用

上はその仕上げ処理として、耐食性向上のための封孔処理や、装飾性向上のための染色処理を行っていた。

このうち、封孔処理は、前記酸化皮膜を高温加圧水蒸気で処理し、若しくは沸騰水中で煮沸する等して、前記細孔を閉塞し若しくは狭小にする方法が採られ（例えば、特許文献2）、また染色処理は、酸化皮膜を生成後、金属塩を溶解した液中で電解を行ない、金属または金属化合物を細孔内に析出させて着色していた（例えば、特許文献3参照）。

#### 【0005】

しかし、前記封孔処理には、陽極酸化処理槽と別個の処理槽と、陽極酸化後の被処理物の移し替えを要し、設備費が嵩むとともに、工程が煩雑になるという問題があった。

また、従来の封孔処理は、概して耐食性の向上を目的にしているため、高品位の装飾加工や、耐食性と装飾性の双方を備えた加工を実現することが難しかった。

このような耐食性と装飾性の調整ないし管理は、酸化皮膜の生成や細孔数および封孔処理によるが、電流密度を調整して所定の酸化皮膜を得ることは難しく、また細孔径を温度管理による水和処理で調整することも難しい。

#### 【0006】

一方、前記酸化皮膜は、各種の触媒を担持可能な触媒体として、その利用が各種の分野で注目され、その触媒体の製法が種々提案されている。

前記触媒体の製法は、例えば基体であるアルミニウムの表面に陽極酸化によってアルミナ層を形成し、このアルミナ層を10℃～80℃で水和処理し、細孔径を200 Å～400 Åに孔径調製後、シリカ源含有液に浸漬し、次いで300℃～550℃で焼成し、焼成後、シリカの被覆面に触媒を担持させるようにしていた（例えば、特許文献4および特許文献5参照）。

#### 【0007】

しかし、前記従来の触媒体の製法は、種々の工程と温度管理を要して複雑かつ手間が掛かり、設備費が嵩み製作費が高価になるとともに、水和処理による細孔径の孔径調製に十分な精度を得難く、歩留まりが悪い等の問題があった。

## 【0008】

一方、近時、光触媒の利用が各分野で注目され、なかでも酸化チタンの利用や開発が注目されている。この酸化チタンに関しては、従来より種々の製造方法が提案され、このうち陽極酸化法を駆使した製造方法として、例えば純チタン基材またはチタン基合金基材をりん酸等の希薄酸性溶液中、所定の電位で陽極酸化し、この陽極酸化後、酸化性雰囲気中の300℃～800℃の温度で加熱処理するようにしていた（例えば、特許文献6参照）。

## 【0009】

しかし、前記酸化チタンの製造方法は、陽極酸化の過程で環境汚染物質として排水規制されている、りん酸を使用するため、特殊の排水処理設備を要し、設備費が嵩むとともに、製作費が高価になるという問題があった。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特開平9-176892号公報

## 【特許文献2】

特開2000-212797号公報

## 【特許文献3】

特開2000-55794号公報

## 【特許文献4】

特開平10-73226号公報

## 【特許文献5】

特開平10-73227号公報

## 【特許文献6】

特開平8-246192号公報

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような問題を解決し、例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化に好適で、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、その生成

作業の改善と排水処理の合理化を図れるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえ、酸化皮膜の染色方法や触媒体の製造方法に応用できる、陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、処理槽に収容した電解液中で被処理部材を陽極として電解し、前記被処理部材の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させて、被処理部材を移し替えることなく、酸化皮膜の形成と封孔処理およびその封孔処理の抑制を同時に行なえ、これらの処理を合理的かつ迅速に行なえるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の所望の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なえるようにしている。

しかも、電解液を安価に得られ、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで安全かつ簡単に排水でき、特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図れるようにしている。

#### 【0013】

請求項2の発明は、前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させ、被処理部材を移し替えることなく、これらの処理を合理的かつ迅速に行なうとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なえるようにしている。

請求項3の発明は、前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にし、簡単かつ安価な方法で前記制御を実現するようにしている。

#### 【0014】

請求項4の発明は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中



に所定時間浸漬し、酸化皮膜の細孔を拡張調製可能にして、従来のような温度管理を伴う水和反応による細孔の拡張調製法に比べ、被処理部材を移し替える面倒や煩雑な温度管理の必要がなく、容易かつ迅速に行なえるようにしている。

請求項5の発明は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させて、細孔を利用した酸化皮膜の所望の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行ない、新たな酸化皮膜の染色方法と、触媒体の製造方法に応用できるようにしている。

#### 【0015】

請求項6の発明は、前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金であり、アルミニウムやチタン、マグネシウム等の母材に対し、緻密かつ安定した触媒体を得られるようにしている。

請求項7の発明は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用し、薄厚で緻密な酸化皮膜を得られるようにしている。

#### 【0016】

請求項8の発明は、処理槽に収容した電解液中でチタンまたはチタン合金を陽極として電解し、前記チタンまたはチタン合金の表面に酸化チタン皮膜を形成する酸化チタン皮膜の製造方法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、環境基準に適合した安全な電解液を安価に得られ、酸化チタン皮膜を安全かつ容易に形成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで、環境汚染を招くことなく安全かつ簡単に排水でき、また特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図れるようにしている。

請求項9の発明は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用し、薄厚で緻密な酸化チタン皮膜を得られるようにしている。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を被処理部材であるアルミニウム若しくはその合金の陽極酸化法

に適用した図示の実施形態について説明すると、図1において1はステンレス鋼製の有底の処理槽で、その内面を塩化ビニール等でライニングしており、その上側の開口部に蓋体2が着脱可能に装着されている。

#### 【0018】

前記処理槽1内に、陽極酸化皮膜の生成対象であるアルミニウム製の被処理部材3と、鉛板等の陰極材料4とが、引掛け5, 6を介して出し入れ可能に吊り下げられ、それらに電源装置の正極と負極が接続されている。

前記浴槽1内に電解液の生成素材である水道水、蒸留水等の水7が収容され、その上部周面に給水源8に連通する給水管9が接続されている。

#### 【0019】

図中、10は処理槽1の底部に収容したスターラ等の攪拌子、11は給水管9に介挿した開閉弁、12は処理槽1の周面に装着したヒータで、前記水7を所定温度、実施形態では30～40℃に加熱可能にしている。この場合、前記温度に加温した温水を処理槽1へ供給してもよい。

#### 【0020】

前記処理槽1の外部に、電解液の生成素材として、安全で安定した加圧液体若しくは加圧気体である、例えば二酸化炭素を収容したガス容器13が設置され、そのガス導管14が圧縮ポンプ15および開閉弁16を介して、処理槽1の下部周面に接続されている。

#### 【0021】

前記圧縮ポンプ15は、前記二酸化炭素を所定圧、実施形態では二酸化炭素を大気圧以上から亜臨界または超臨界圧(7.4MPa)以上に加圧可能にし、前記二酸化炭素を処理槽1内に供給し、かつこれに前記水7を溶解させて、電解液である炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )水を生成可能にしている。

#### 【0022】

また、前記処理槽1内に適宜手段を介して、酸化皮膜の封孔抑制ないし阻害イオン、例えば塩素イオン、硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )、リン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )およびフッ素イオン( $\text{F}^-$ )を供給可能にしている。

前記封孔抑制イオンとして、実施形態では塩素イオンを用い、そのために前記

水 7 に塩酸 (HCL) を所定量供給して作成している。この場合、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いれば、該イオンを容易かつ安価に得られる。

#### 【0023】

前記処理槽 1 の下部に連通管 17 が接続され、該管 17 に開閉弁 18 が介挿され、その下流側端部を貯留タンク 19 に接続している。

前記貯留タンク 19 は、前記処理槽 1 と実質的に同一かつ略同容積に構成され、その周面にヒータ 20 を装着していて、前記タンク 19 内に収容した貯留液 21 を所定温度に加熱可能にしている。

実施形態では貯留液 21 を略 50℃ に加熱し、該貯留液 21 の主成分である炭酸水を水と二酸化炭素に分解可能にしている。

#### 【0024】

前記貯留タンク 19 の上下周面にリターンパイプ 22, 23 が接続され、それらの他端が前記処理槽 1 と圧縮ポンプ 15 に接続され、これらに前記分解した水と二酸化炭素を還流可能にしている。

図中、24, 25 は前記リターンパイプ 22, 23 に介挿した開閉弁、26 はリターンパイプ 22, 23 に介挿したフィルタ若しくはイオン交換樹脂、27, 28 は蓋体 2, 2 に形成した抜気孔である。

#### 【0025】

前記貯留タンク 19 の下部に排出管 29 が接続され、その下流側端部が下水道に連通しており、30 は前記排出管 29 に介挿した開閉弁である。なお、この実施形態は、本発明を陽極酸化皮膜の生成過程に適用しているが、陽極酸化法と実質的に同様な原理の電解研磨に適用することも可能である。

#### 【0026】

このように構成した陽極酸化法は、開閉可能な処理槽 1 と、該処理槽 1 に水 7 を供給可能な給水源 8 と、前記処理槽 1 に液体若しくは気体状、実施形態では密度の高い液体二酸化炭素を供給可能なガス容器 13 と、酸化皮膜の封孔抑制ないし阻害イオン生成剤と、前記陽極酸化皮膜生成処理後の処理液を一時的に収容可能な貯留タンク 19 とを要する。

#### 【0027】

すなわち、従来の硫酸や硝酸等による強酸性の電解液の使用を廃し、安価かつ安全な水 7 と二酸化炭素を用いることで、生成コストを低減でき、また有害なガス発生下での作業環境を改善し、作業の安全性を図れるとともに、強酸性の電解液の使用を廃することで、従来の中和設備のような特別な排水設備を要せず、設備費の低減を図れる。

しかも、後述のように酸化皮膜の形成と、該皮膜の細孔の封孔処理とを同時に行なえるから、これらの工程を別々に行なう面倒や、各処理槽に被処理部材をいちいち移し替える面倒がなく、これを合理的に行なえる。

#### 【0028】

更に、炭酸水の電解液を攪拌子 10 を介して常時攪拌することで、電解液に微細な気泡が大量に生成され、この気泡の移動によって浴温の放熱を促し、その昇温を防止する。

したがって、例えば酸化皮膜の成長に伴う電解液の温度上昇を防止し、その一定の温度状態を維持することで、酸化皮膜生成が安定し、良質な酸化皮膜を得られる一方、このための冷却手段を省略し、若しくはその小能力化を図れる。

#### 【0029】

また、陽極酸化および封孔処理後の処理液は、後述のように貯留タンク 19 で水と二酸化炭素に分解され、それらを処理槽 1 および圧縮ポンプ 15 に還流して、再利用しているから、それらの有効利用と消費の節減を図れる。

#### 【0030】

次に、前記処理装置によって被処理部材 3 を陽極酸化および封孔処理する場合は、被処理部材 3 を予め前処理し、脱脂およびエッチング若しくは化学研磨または電解研磨、或いは梨地加工後の被処理部材 3 を処理槽 1 内に収容し、これを電源装置の正極に接続する。

この後、蓋体 2 を装着し、給水源 8 から水 7 を処理槽 1 へ供給し、該水 7 の中に前記被処理部材 3 を浸漬する。

#### 【0031】

前記水 7 を定量供給後、該水 7 に酸化皮膜の封孔抑制イオン生成剤として、塩素イオン生成剤である塩酸 (HCL) を所定量供給し、該水 7 の中に塩素イオン

を生成し拡散させる。

そして、前記ガス容器 13 から二酸化炭素を処理槽 1 へ供給し、これを圧縮ポンプ 15 で所定圧、実施形態では大気圧以上に加圧し、更にヒータ 12 を介して前記水 7 を 30～40℃ に加熱する。また、これと前後して攪拌子 10 を作動し、電解液 7 を攪拌して、その温度分布と酸性濃度分布および塩素イオン分布を均一化する。

#### 【0032】

このようにすると、前記二酸化炭素が攪拌子 10 の攪拌と相俟って、処理槽 1 の水中 7 をバブリング状態で旺盛に上昇し、該水 7 に溶解して炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) を生成し、前記水 7 を酸性化する。

この場合、前記二酸化炭素は大気圧以上に加圧され、また前記水 7 が加熱されて、二酸化炭素の溶解を促すから、前記水 7 の酸性濃度が上昇し、酸化皮膜生成に十分な酸性 (PH 3～4) 濃度を速やかに形成する。なお、前記炭酸水の酸性濃度は、使用に伴って経時的に低下するから、適時二酸化炭素を送り込み、所定の酸性濃度を維持させる。

#### 【0033】

このような状況の下で被処理部材 3 に正電流を通電すると、被処理部材 3 が前記酸性化した電解液と酸化反応し、その素地表面に不定形アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の陽極酸化皮膜が形成され、同時に該酸化皮膜が抑制下で封孔処理される。

すなわち、前記酸化皮膜の生成に伴って、被処理部材 3 の表面に多孔質のバルク層と、不定形アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) からなるバリヤ層が形成され、表面側のバルク層に微細な孔が多数形成される。

#### 【0034】

前記生成した酸化皮膜は、炭酸水の加圧かつ加熱下で、その一部が水和反応し、前記細孔に水和物が生成され、これが成長ないし膨張して細孔を塞ぎ、若しくは狭小にして封孔処理する。

その際、前記炭酸水に拡散した塩素イオンは、水分子と引き合い、数個の水分子によって囲まれて水和し、他のイオンと離れた状態で存在して、細孔の水和物であるバイヤライト若しくはベーマライトの成長ないし膨張を抑制し、前記封孔

処理を抑制する。

#### 【0035】

この場合、塩素イオンによる封孔処理の抑制度は、塩素イオン濃度や電解液の温度および圧力に関係し、塩素イオン濃度が高く、また電解液の温度および圧力が高くなるにしたがい、封孔処理の抑制効果が増大する。したがって、塩素イオン濃度や電解液の温度および圧力を個々にまたは相互に有機的に調整することで、細孔を精密に調製可能になる。

#### 【0036】

例えば塩素イオン濃度を可及的に低下し、封孔処理の非抑制状態、つまり通常の封孔処理状態から塩素イオン濃度を許容範囲内で可及的に上昇させ、封孔処理の高抑制状態、つまり非封孔処理状態の広い範囲に亘る制御が可能になり、この後の細孔を介在した酸化皮膜の多様な染色や触媒担持を合理的に行なえる。

#### 【0037】

前記細孔の密度制御後、例えば酸化皮膜を炭酸水中に所定時間浸漬させて置けば、バルク層からバリア層に亘る細孔部が炭酸水で酸化されて侵食され、当該部を拡張調製できる。したがって、従来の熱水浸漬による拡張調製のような、別個の処理槽や被処理部材3の面倒な移し替えを要しない。

#### 【0038】

こうして、前記陽極酸化および酸化膜の封孔処理並びに封孔抑制処理を同時に所定時間実行し、十分な厚さと細孔密度の陽極酸化皮膜を得たところで、二酸化炭素の供給を停止し、攪拌子10の駆動を停止して、開閉弁18を開弁する。

#### 【0039】

このようにすると、処理槽1内が減圧され、前記二酸化炭素の溶解度が低下し、その処理液が連通管17に導かれて貯留タンク19へ押し出され、その全量が貯留タンク19へ移動したところで、開閉弁18を閉弁する。

#### 【0040】

このため、前記貯留タンク19内の貯留液21が処理槽1の収納時よりも減圧され、二酸化炭素の溶解度が低下するため、その酸性濃度が急速に低下し、環境への実害の惧れがなくなる。そこで、開閉弁3.0を開弁し、前記貯留液21を排

出管 29 から下水道へそのまま排出することができる。

【0041】

その際、貯留液 19 内に例えば重金属が存在する場合、前記貯留液 21 中から二酸化炭素が消失することで、炭酸水から分離し、前記タンク 19 内に沈殿する。したがって、排出管 29 に設けたフィルタ（図示略）を介して、他の異物や酸化皮膜と一緒に回収可能になり、前記排水の安全性を確保し、環境汚染を防止するとともに、その回収後は通常の廃棄物として処理し得る。

【0042】

一方、前記実施形態では貯留液 21 を再利用することができ、その場合はヒータ 20 を加熱し、貯留タンク 19 内の貯留液 21 を略 50℃ に加熱する。

このようにすると、貯留液 21 の炭酸水が二酸化炭素と水に分離され、これらが気液二層に分離される。つまり、気体状の二酸化炭素が上位に位置し、水が下位に位置する。

【0043】

そこで、開閉弁 25, 26 を開弁すれば、前記分解した二酸化炭素と水が、リターンパイプ 22, 23 に導かれて、処理槽 1 および圧縮ポンプ 15 へ移動し、それらの再利用が可能になる。

その際、前記二酸化炭素と水は、各リターンパイプ 22, 23 に介挿したフィルタ 26, 26 によって、重金属や酸化皮膜、異物を除去される。

この場合、前記分解によって貯留液 21 から二酸化炭素が完全に抜け出るから、前記重金属や酸化皮膜等が完全に沈殿し、これらを精度良く回収できる。

【0044】

なお、処理槽 1 の処理液を排出後、蓋 2 を開け、前記陽極酸化および封孔処理後の被処理部材 3 を取り出し、これを次期処理工程である染色工程または触媒体製造工程の処理槽へ移動する。

【0045】

前記染色方法や触媒体製造方法は、従来の方法と実質的に同一であり、このうち染色方法は酸化皮膜の多孔性を利用した公知の浸漬法や、金属塩を溶解した液中で電解を行ない、金属または金属化合物を皮膜の細孔内に析出させる公知の電

解着色法その他、染色液を処理物に吹き付ける吹き付け染色法や、染色液を処理物に塗り付ける塗布染色法等を採用することができる。

これらの染色方法では、酸化皮膜の細孔径および細孔密度が前述のように調製されているから、所望の染料を所望位置に的確に着色でき、確実な装飾ないし意匠効果を得られるとともに、前記染料が細孔に円滑かつ確実に浸透し、安定した着色状態を得られる。

#### 【0046】

一方、触媒体製造方法には、酸化皮膜の多孔性を利用した公知の触媒体の製法を採用し得る。この触媒体の製法では、酸化皮膜の細孔径および細孔密度が前述のように調製されているから、所望の触媒種を所望位置に的確に担持可能な担体を得られ、確実かつ安定した触媒体を得られるとともに、前記触媒種が細孔に円滑かつ確実に浸透し、安定した触媒作用を得られる。

この場合、前記触媒種として所定粒径の酸化チタン粉末を使用し、該粉末を前記細孔に担持させれば、光触媒機能を有する金属基材を得られ、そのようにして得られた金属基材は、同様に製造された従来のものに比べ、所望の色調を容易に得られる利点がある。

#### 【0047】

図2乃至図4は本発明の他の実施形態を示し、前述の実施形態の構成と対応する部分に、同一の符号を用いている。

このうち、図2は本発明の第2の実施形態を示し、この実施形態は処理槽1の外側に電解液生成器31を設置し、該生成器31に前記ガス導管14と給水管9を接続し、該生成器31に導入した二酸化炭素と水とを反応して、電解液である炭酸水32を生成するとともに、これに酸化皮膜の封孔を抑制する塩素イオンの生成剤である塩酸(HCL)を所定量供給し、これを導管33を介して処理槽1へ供給している。

この場合、塩酸(HCL)の代わりに、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いることも可能であり、そのようにすることで容易かつ安価に塩素イオンを得られる。

#### 【0048】



図中、34は導管33に介挿した開閉弁、35は蓋体2に取り付けた排気弁で、処理槽1の上部に設けた液面センサ36の検出作動によって開弁し、電解液32と蓋体2との間に滞留した二酸化炭素を外部へ排出するとともに、電解液32の溢出を防止可能にしている。

#### 【0049】

すなわち、この実施形態は外部の電解液生成器31によって、電解液である炭酸水を生成し、これに塩素イオンの生成剤を処理槽1に供給することで、炭酸水および塩素イオン生成の容易化と、炭酸水生成設備のコンパクト化と低廉化を図るようにしている。

また、前記蓋体2を屈曲かつ伸縮自在な蛇腹状に構成し、該蓋体2を介して処理槽1の開口部を一部を残して閉塞し、かつその先端部を電解液32中に没入させて、処理槽1の開口部の大半を閉塞している。

#### 【0050】

そして、陽極酸化皮膜生成および酸化皮膜の封孔およびその抑制処理時は、図示のように処理槽1を半密閉状態にし、電解液32と蓋体2との間に滞留した二酸化炭素の流出を可及的に抑制し、一定以上滞留した二酸化炭素を前記排気弁35で排出し、作業の安全性と電解液32の溢出防止を図っている。

この場合、処理槽1の上部に滞留した二酸化炭素を前記電解液生成器31へ還流すれば、その有効利用を図れる。

また、ガス導管14と別個に二酸化炭素を直接処理槽1へ送り込めば、電解液32の酸性濃度を一定に維持させることができる。

#### 【0051】

図3は本発明の第3の実施形態を示し、この実形態は処理槽1および貯留タンク19を密閉可能な耐圧構造に構成し、このうち処理槽1に二酸化炭素と水7を独自若しくは同時に導入し、これを超臨界または亜臨界状態に形成可能にしている。

#### 【0052】

また、貯留タンク19は処理槽1の処理流体を一時的に貯留し、かつその処理流体を気液分離して再生し、この再生した水と二酸化炭素を処理槽1と圧縮ポン

プ15へ還流させ、再利用可能にしている。

#### 【0053】

前記処理槽1に脱脂前の被処理部材3を収容し、該槽1を密閉後に二酸化炭素を導入し、該二酸化炭素を圧縮ポンプ15およびヒータ12を介して超臨界状態、つまり7.4MPaおよび31℃以上に形成し、被処理部材3を脱脂洗浄する

#### 【0054】

前記脱脂洗浄後、開閉弁18を開弁し、洗浄後の二酸化炭素を貯留タンク19へ送り出し、開閉弁18を閉弁後、処理槽1に所定量の水7と二酸化炭素を導入し、これらを溶解して炭酸水を生成するとともに、これに酸化皮膜の封孔を抑制する塩素イオンの生成剤である塩酸(HCL)を所定量供給し、更に所定の界面活性剤を添加して、超臨界二酸化炭素のエマルジョン状態を形成する。

なお、塩酸(HCL)の代わりに、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いることも可能であり、そのようにすることで容易かつ安価に塩素イオンを得られる。

#### 【0055】

この場合、処理槽1内が高圧状態であるから、それだけ水7に対する二酸化炭素の溶解度が上昇し、炭酸水の酸性濃度が上昇する。

そして、攪拌子10を作動して電解液を攪拌し、該電解液中に微細かつ多量の気泡を生成させるとともに、被処理部材3に正電流を通電し、前記脱脂処理した被処理部材3が電解液と酸化反応して、その素地表面に不定形アルミナ( $Al_2O_3$ )の陽極酸化皮膜を生成する。

#### 【0056】

一方、前記陽極酸化皮膜の生成時は、処理槽1内が高圧かつ加温状態に置かれているから、前記酸化皮膜が封孔処理され、同時にその封孔処理が前記塩素イオンによって抑制される。

したがって、この場合の封孔処理は、事実上、塩素イオンによって制御されることとなり、その制御は塩素イオン濃度や処理槽1の圧力、温度を調整することで行なう。

ただ、この実施形態の場合は、処理槽1内が第1の実施形態に比べ、高圧かつ

加温状態に置かれているから、封孔処理が活発かつ精密に行なわれ、その抑制作用が相対的に低下するので、前記封孔処理の制御に注意を要する。

#### 【0057】

そして、所定時間処理後、通電を停止し、かつ開閉弁18を開弁して、気液二層に分離した水7と二酸化炭素とを貯留タンク19へ送り出す。その際、処理槽1の系内に一定の流れが発生し、これが被処理部材3を洗浄するとともに、その乾燥を促し、従来の陽極酸化処理後の水洗いを省ける。

#### 【0058】

なお、処理槽1の処理液を排出後、蓋2を開け、前記陽極酸化および封孔処理後の被処理部材3を取り出し、これを次期処理工程である染色工程または触媒体製造工程の処理槽へ移動する。前記染色方法および触媒体製法は前述の方法と実質的に同一である。

#### 【0059】

図4は本発明の第4の実施形態を示し、この実施形態は本発明を陽極酸化を駆使した酸化チタンの製法に適用している。

すなわち、処理槽1内に純水または蒸留水7と、加圧流体である二酸化炭素を供給し、電解液として炭酸水を生成するとともに、この電解液中に洗浄および酸洗いした陽極酸化対象の被処理部材3であるチタンまたはチタン合金と、白金板等の陰極材料4とを浸漬し、これらを電源装置の正極および負極に接続している

#### 【0060】

そして、前記陽極と陰極との間に所定電圧を印加して電解し、被処理部材3であるチタンまたはチタン合金の表面に酸素と化合した酸化チタン膜を形成させる

前記酸化チタンの膜厚は、電解液の種類や温度、電圧、電解時間により変化し、数オングストローム乃至数ミクロンである。前記酸化チタン膜は、屈折率の高い透明な膜を形成しており、この皮膜がプリズムの役割を果たして、光線を屈折し、光が干渉し合うことで、種々の色調を奏する。

#### 【0061】

酸化チタン膜を形成後、前述と同様に処理液を貯留タンク19へ排出し、貯留タンク19内の貯留液21を減圧し、その酸性濃度を低下して、これを排出管2

9から下水道へそのまま排出する。したがって、電解液としてりん酸等を使用する従来の方法のような特殊の排水処理設備を要しない。

なお、前記電解液として、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解した、所定酸性濃度の炭酸水を使用すれば、前記酸化チタン膜の形成が促され、極めて薄膜で緻密な酸化チタン膜を迅速に得られる。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

以上のように、請求項1の発明は、電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させたから、被処理部材を移し替えることなく、酸化皮膜の形成と封孔処理およびその封孔処理の抑制を同時に行なえ、これらの処理を合理的かつ迅速に行なえるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なうことができる。

しかも、電解液を安価に得られ、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで安全かつ簡単に排水でき、特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図ることができる。

#### 【0063】

請求項2の発明は、前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させたから、被処理部材を移し替えることなく、これらの処理を合理的かつ迅速に行なうとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なうことができる。

請求項3の発明は、前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にしたから、簡単かつ安価な方法で前記封孔制御を実現することができる。

#### 【0064】

請求項4の発明は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中

に所定時間浸漬し、酸化皮膜の細孔を拡張調製可能にしたから、従来のような温度管理を伴う水和反応による細孔の拡張調製法に比べ、被処理部材を移し替える面倒や煩雑な温度管理の必要がなく、容易かつ迅速に行なうことができる。

請求項5の発明は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させたから、細孔を利用した酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なえ、新たな酸化皮膜の染色方法と、触媒体の製造方法に応用することができる。

#### 【0065】

請求項6の発明は、前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金であるから、アルミニウムやチタン、マグネシウム等の母材に対し、緻密かつ安定した触媒体を得ることができる。

請求項7の発明は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用するから、薄厚で緻密な酸化皮膜を得ることができる。

#### 【0066】

請求項8の発明は、電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用するから、環境基準に適合した安全な電解液を安価に得られ、酸化チタン皮膜を安全かつ容易に形成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで、環境汚染を招くことなく安全かつ簡単に排水でき、また特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図ることができる。

請求項9の発明は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用するから、薄厚で緻密な酸化チタン皮膜を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明をアルミニウム製品の陽極酸化処理に適用した実施形態を示す説明図である。

##### 【図2】

本発明の第2の実施形態を示す説明図で、処理槽の外部で電解液を生成し、これに封孔抑制イオンを混入させ、これらを処理槽に供給している。

【図3】

本発明の第3の実施形態を示す説明図で、耐圧かつ密閉した処理槽に超臨界または亜臨界二酸化炭素を導入し、これに水を溶解して電解液を生成するとともに、これに封孔抑制イオンを混入し、更に界面活性剤を添加して陽極酸化処理している。

【図4】

本発明の第4の実施形態を示す説明図で、チタンまたはチタン合金を陽極に接続して電解し、その表面にチタン皮膜を形成するようにしている。

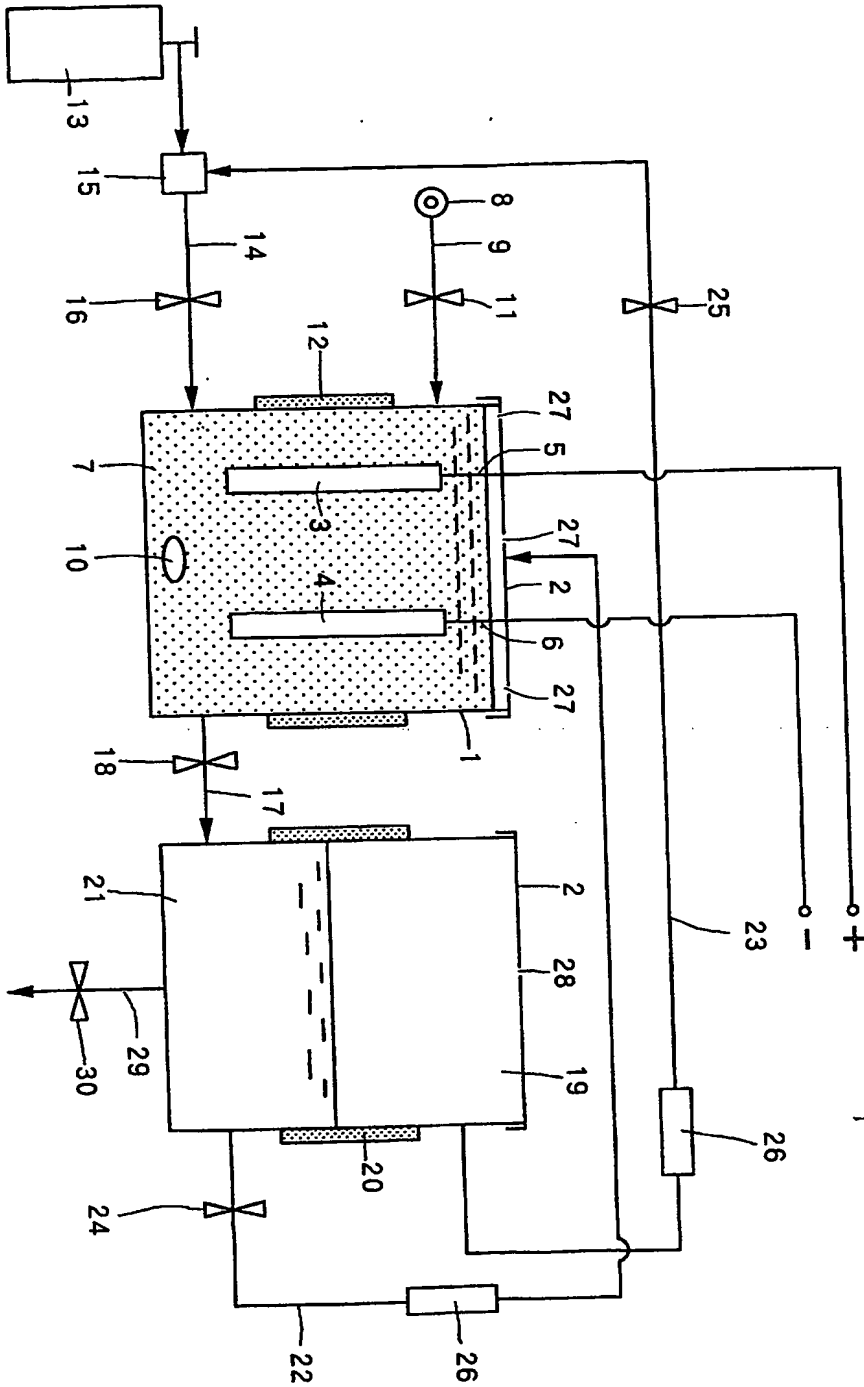
【符号の説明】

1	処理槽
3	被処理部材
7	水

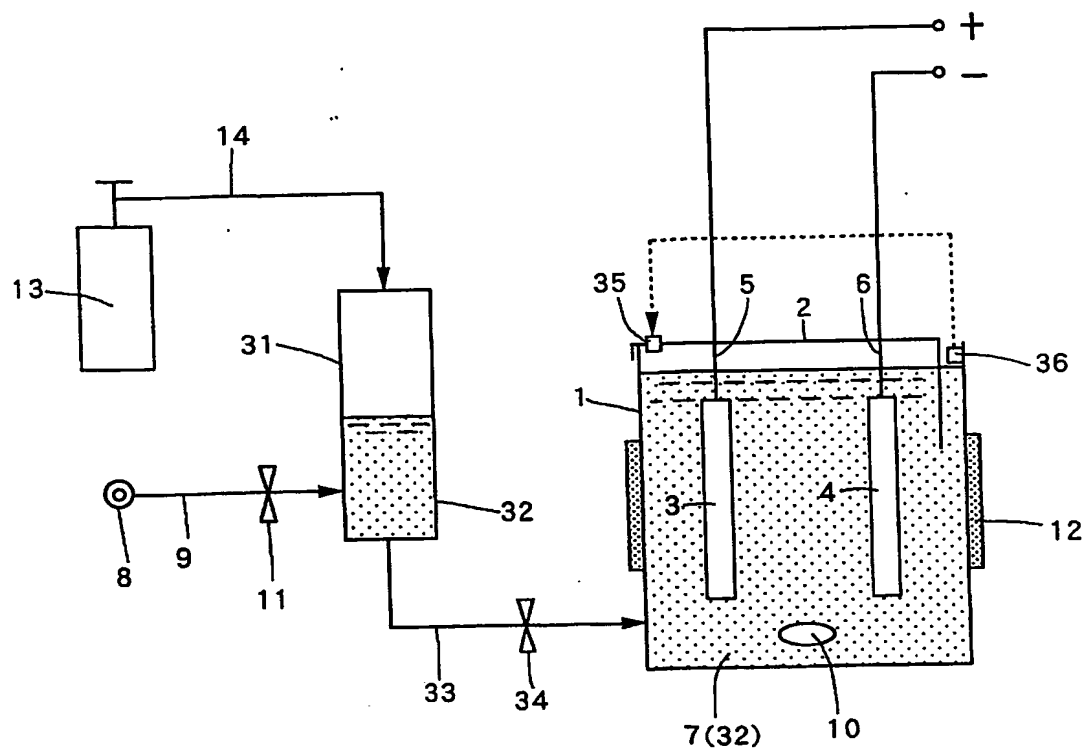
【書類名】

図面

【図 1】

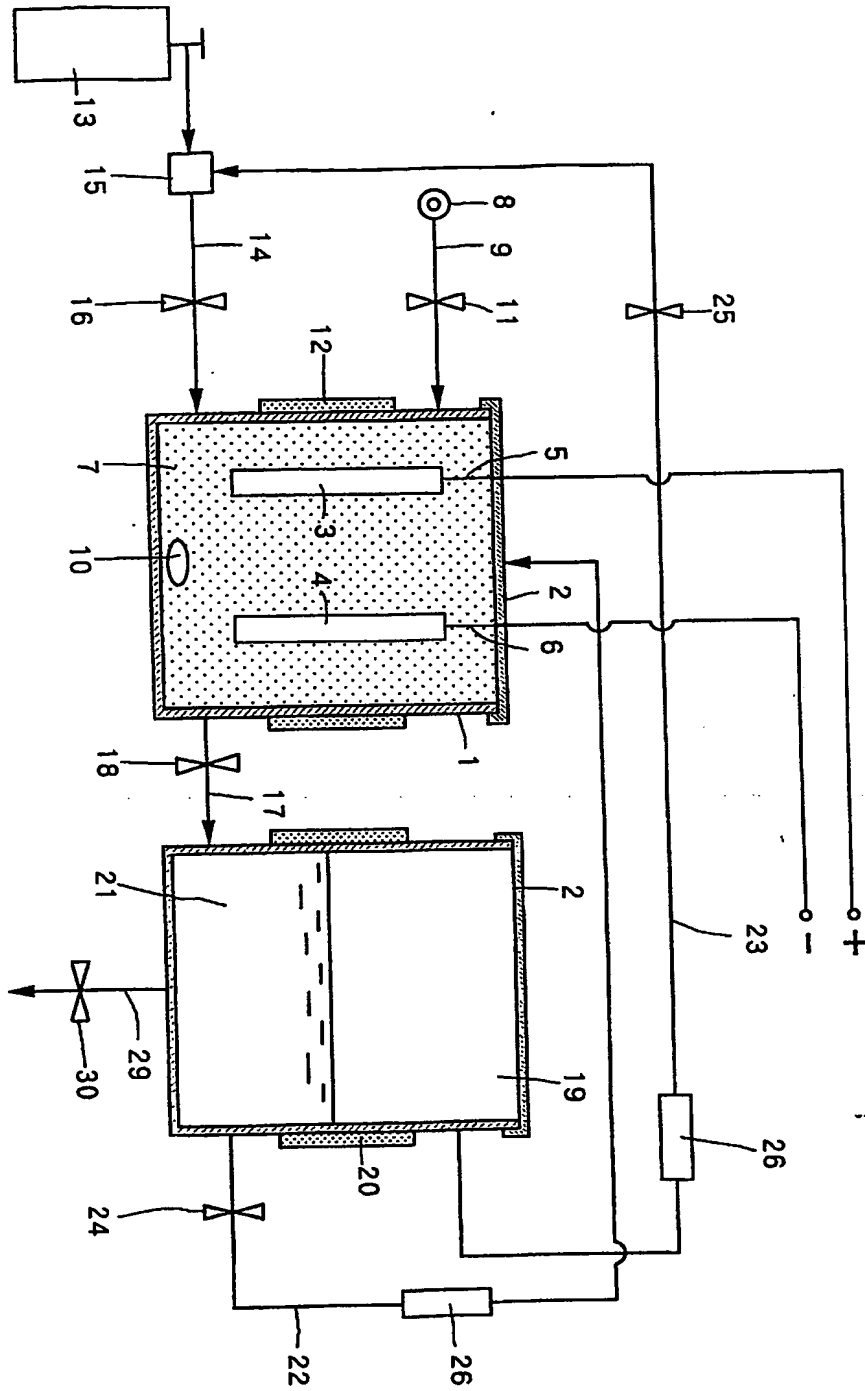


【図 2】

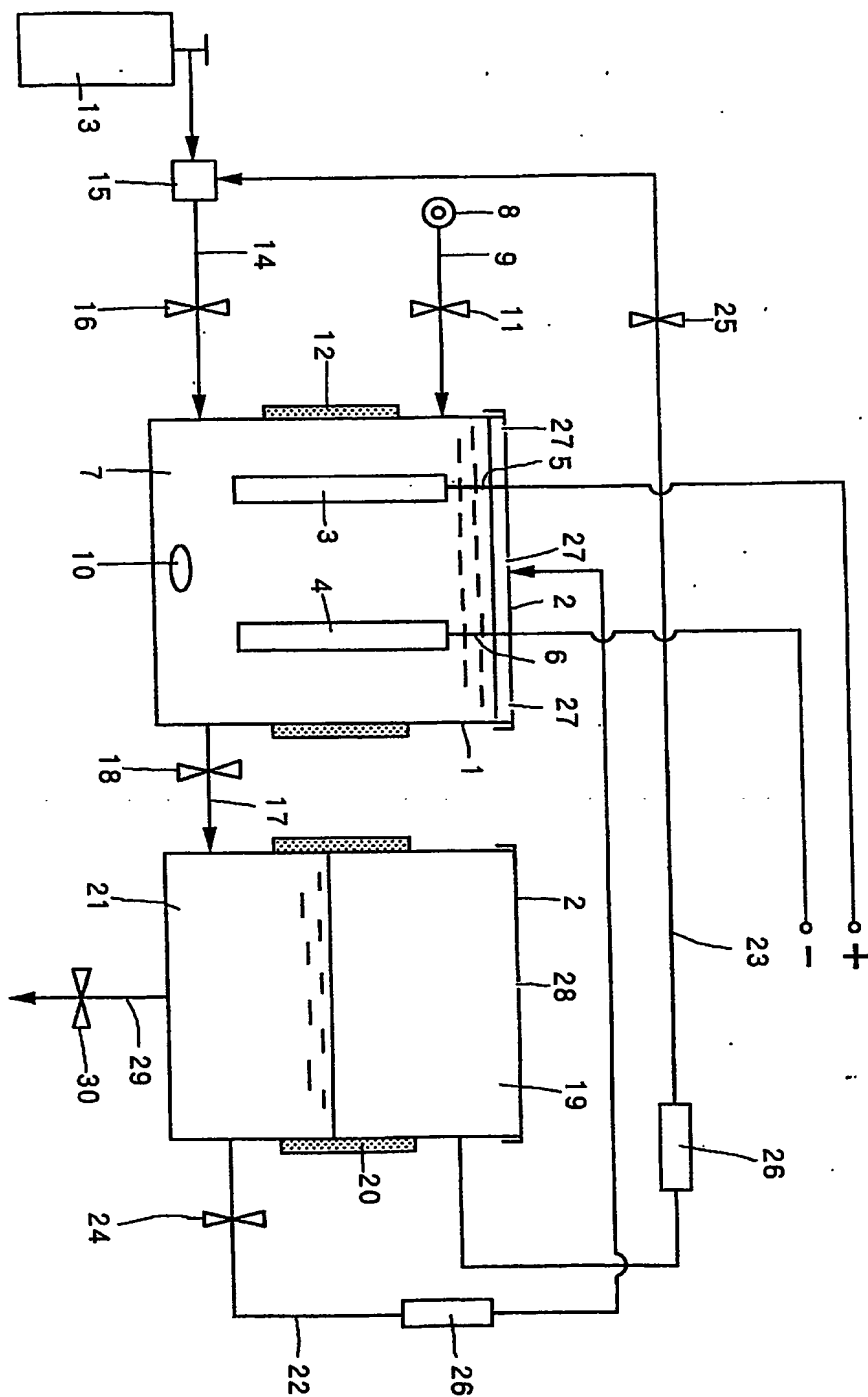




【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化に好適で、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、生成作業の改善と排水処理の合理化を図れるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえ、酸化皮膜の染色方法や触媒体の製造方法に応用できる、陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法を提供すること。

【解決手段】処理槽 1 に収容した電解液中で被処理部材 3 を陽極として電解する前記被処理部材 3 の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法であること。

前記電解液に、所定量の水 7 に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用する。

前記電解液を所定の圧力および温度に設定する。

前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 3 8 2 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 0 3 9 8 2 8 9 ]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都東村山市久米川町 5 - 3 3 - 6
氏 名	吉田 英夫

2. 変更年月日	2 0 0 3 年 9 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	埼玉県所沢市松が丘 2 - 9 - 2
氏 名	吉田 英夫